

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Takashi NAGASE et. al.
Title: METHOD OF MANUFACTURING
NANO-GAP ELECTRODE
Appl. No.: Unassigned
Filing Date: 09/16/2003
Examiner: Unassigned
Art Unit: Unassigned

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

- JAPAN Patent Application No. JP 2003-36568 filed 02/14/2003.

Respectfully submitted,

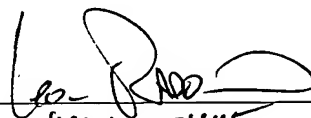
Date 9/16/03

FOLEY & LARDNER

Customer Number: 22428

Telephone: (202) 672-5569

Facsimile: (202) 672-5399

By 
Res No. 23445
Stephen B. Maebius
Attorney for Applicant
Registration No. 35,264

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 6 5 6 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 3 6 5 6 8]

出 願 人 独立行政法人通信総合研究所
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 2 0 4 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 P03-0002

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特
許出願

【提出日】 平成15年 2月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02F 1/1345
G09F 9/30

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小金井市貫井北町 4 - 2 - 1 独立行政法人通信
総合研究所内

【氏名】 永瀬 隆

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小金井市貫井北町 4 - 2 - 1 独立行政法人通信
総合研究所内

【氏名】 久保田 徹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小金井市貫井北町 4 - 2 - 1 独立行政法人通信
総合研究所内

【氏名】 益子 信郎

【特許出願人】

【識別番号】 301022471

【氏名又は名称】 独立行政法人通信総合研究所

【代理人】

【識別番号】 100092783

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 浩

【電話番号】 03-3273-2611

【選任した代理人】

【識別番号】 100095360

【弁理士】

【氏名又は名称】 片山 英二

【選任した代理人】

【識別番号】 100093676

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 純子

【選任した代理人】

【識別番号】 100116850

【弁理士】

【氏名又は名称】 廣瀬 隆行

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0203751

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ナノギャップ電極の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 絶縁基板上に、電極層、金属マスク層をこの順に堆積する層堆積工程と、

集束イオンビームを用いて前記金属マスク層をエッチングし、マスクパターンを形成するマスクパターン形成工程と、

前記マスクパターン形成工程において形成されたマスクパターンにより前記電極層をマスクし、ドライエッチングにより前記電極層にパターンを転写するドライエッチング工程と、

電極層に比べて金属マスク層を溶解しやすい溶液を用いて前記金属マスク層を溶解除去するウエットエッチング工程と、

を含むナノギャップ電極の製造方法。

【請求項 2】 絶縁基板と電極層の間に、絶縁基板と電極層の密着性を高める密着層を形成する工程を含む請求項 1 に記載のナノギャップ電極の製造方法。

【請求項 3】 前記電極層の厚さが、前記マスクパターン形成工程における集束イオンビームが最も多く金属マスク層に侵入する最大イオン侵入深さより大きい請求項 1 に記載のナノギャップ電極の製造方法。

【請求項 4】 前記金属マスク層の厚さが、10 nm～400 nmである請求項 1 に記載のナノギャップ電極の製造方法。

【請求項 5】 前記マスクパターン形成工程において、前記金属マスク層に単位平方センチメートル当り 10^{15} ～ 10^{21} 個のイオンが衝突する請求項 1 に記載のナノギャップ電極の製造方法。

【請求項 6】 前記マスクパターン形成工程において、金属マスク層のみならず電極層が平均して 1 nm～40 nm 除去される請求項 1 に記載のナノギャップ電極の製造方法。

【請求項 7】 電極部の間隔が、2 nm～12 nmである請求項 1 に記載のナノギャップ電極の製造方法。

【請求項 8】 金属マスク層にチタンを用いた請求項 1 に記載のナノギャップ電

極の製造方法。

【請求項 9】 電極層に金を用いた請求項 1 に記載のナノギャップ電極の製造方法。

【請求項 10】 集束イオンビームとして、10 keV～200 keV の印加電圧により加速されたガリウムイオンを用いる請求項 1 に記載のナノギャップ電極の製造方法。

【請求項 11】 集束イオンビームとして、その最小径が 5 nm～100 nm の集束イオンビームを用いる請求項 1 に記載のナノギャップ電極の製造方法。

【請求項 12】 200 nm～400 nm の絶縁基板上に、密着層及び電極層として Pt 層を 10 nm～15 nm、電極層として Au 層を 60 nm～80 nm、金属マスク層として Ti を 40 nm～50 nm、スパッタ蒸着法によりこの順に真空蒸着する堆積工程と、

加速電圧 25 keV～40 keV 最小径 10 nm～15 nm の Ga⁺イオンを含む集束イオンビーム用い、上記の金属マスク層に単位平方センチメートル当り 10¹⁷～10¹⁸ 個の Ga⁺イオンを衝突させることにより金属マスク層をエッチング加工し、マスクパターンを形成するマスクパターン形成工程と、

Ar⁺ のスパッタエッチングを行い、Au 層と Pt 層からなる電極層をパターンニングするドライエッチング工程と、

硫酸を含む酸性水溶液に浸漬することにより金属マスク層を除去するウエットエッチング工程と、

を含む、

2 つの電極部の間隔が 4 nm～6 nm であるナノギャップ電極の製造方法。

【請求項 13】 絶縁基板の厚さが、300 nm であり

前記 Pt 層の厚さが、12 nm であり、

前記 Au 層の厚さが、70 nm であり、

前記金 Ti 層の厚さが、45 nm であり

前記 Ga⁺イオンの加速電圧が 30 keV であり

前記 Ga⁺イオンの最小径が 12 nm であり、

2 つの電極部の間隔が 5 nm である請求項 12 に記載のナノギャップ電極の製造

方法。

【請求項 14】

電極層を構成する 2 つの電極部の間隔が 4 nm～6 nm であるナノギャップ電極。

【請求項 15】

絶縁基板と、

その上に設けられ電極層とを含み、

前記電極層が、金、白金のいずれか又は両方を含む請求項 13 に記載のナノギャップ電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、集束イオンビームリソグラフィによるナノギャップ電極の製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、金属薄膜をレジストとして用いた集束イオンビームリソグラフィによるナノギャップ電極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、単一有機分子を用いた分子電子素子に関する研究が盛んになっている。これは半導体微細加工の高精度化が限界に近づきつつあり、また素子のナノサイズ化に伴い素子動作の物理的限界に達することが予想されているために、本質的にナノサイズである単一の有機分子を一素子に応用する概念が生じたためである（例えば、“Molecular Electronics II”, New York Academy of Sciences, New York (2002)；（非特許文献 1）参照）。分子電子素子を実現するためには、配列技術など、解決しなければならない課題がある。その第一段階として単一有機分子の電気伝導特性を測定し、分子軌道等の分子の特性による影響を正確に把握しておく必要がある。そのため、単一有機分子を挟むことができる数ナノメートルのギャップを有した対向電極（ナノギャップ電極）が必要となる。

【0003】

一般的にナノギャップ電極を製造するためには、電子ビームリソグラフィが用

いられている。この技術により製造できるギャップ長は、電子散乱による影響（近接効果）のために 2 0 n m 程度である。一方、有機レジストを用いた集束イオンビーム (F I B: focused ion beam) によるリソグラフィでは、集束したイオンビーム径が 1 0 n m 程度と比較的小さく、また電子に比べて質量の大きいイオンを用いることで近接効果が無視できる。このため F I B によるリソグラフィにより、線幅 8 ～ 1 0 n m のポジ型レジストパターンを製造した例が知られている（例えば、R. L. Kubena, J. W. Ward, F. P. Stratton, R. J. Joyce and G. M. Atkinson, "A Low Magnification Focused Ion Beam System with 8 nm Spot Size", J. Vac. Sci. Technol. B9, 3079-3083 (1991)；（非特許文献 2）参照）。上述のとおり、一般的に F I B によるリソグラフィは、電子ビームリソグラフィに比べて微細なギャップ電極を作製できる。

【 0 0 0 4 】

一般的に、F I B リソグラフィは、有機レジストのイオンビーム露光、現像、電極パターンニングを行なう。F I B リソグラフィでは、イオンビームのレジスト、下地基板でのイオン散乱による露光を低減させるため、数 1 0 0 k e V 程度の高加速電圧のイオンビームが用いられている（例えば、下記非特許文献 2、及び S. Matsui, Y. Kojima, Y. Ochiai and T. Honda, "High-Resolution Focused Ion Beam Lithography", J. Vac. Sci. Technol. B9, 2622-2632 (1991)（非特許文献 3）参照）。このため照射イオンの基板への侵入深さが、1 0 0 n m 程度に及ぶ。したがって、この F I B リソグラフィを用いてナノギャップ電極を作製した際には、イオンが電極金属を透過する。電極金属を透過したイオンは、絶縁基板に入り、ナノギャップ電極の絶縁特性へ影響を与えるという問題がある。

【 0 0 0 5 】

図 1 に A u 基板への G a ⁺ イオン侵入深さの数値シミュレーション結果を示す。数値計算にはイオン注入の一般的なモンテカルト法ソフトである T R I M プログラム (T R I M (the Transport of Ion in Matter), I B M (1998).) を用いた。図 1 から、1 0 0 k e V、2 6 0 k e V の高加速電圧におけるイオン侵入深さは、それぞれ最大で 7 0 n m、1 5 0 n m 程度に及ぶことが分かる。

【 0 0 0 6 】

絶縁基板へのイオン注入は、電極金属の膜厚をイオン侵入長よりも大きくすることで改善できる。一方、微細なギャップを製造するためには、薄いレジスト膜を用いる必要がある（すなわち、レジストでのイオン散乱をできるだけ低減させる必要がある。）。薄いレジスト膜を用いると、ドライエッチングによる電極パターンニング時にレジストが耐久できないという問題がある。また、FIBリソグラフィでは低イオン照射でレジスト露光を行なう必要がある。しかしながら、低イオン照射の制御は一般に困難という問題がある。これらより、有機レジストを用いたFIBリソグラフィによるナノギャップ電極作製は必ずしも容易でないという問題がある。

【0007】

【非特許文献1】

"Molecular Electronics II", New York Academy of Sciences, New York (2002)

【非特許文献2】

R. L. Kubena, J. W. Ward, F. P. Stratton, R. J. Joyce and G. M. Atkinson, "A Low Magnification Focused Ion Beam System with 8 nm Spot Size", J. Vac. Sci. Technol. B9, 3079-3083 (1991)

【非特許文献3】

S. Matsui, Y. Kojima, Y. Ochiai and T. Honda, "High-Resolution Focused Ion Beam Lithography", J. Vac. Sci. Technol. B9, 2622-2632 (1991)

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、FIBを用いた新たなリソグラフィプロセスによりナノギャップ電極を容易に製造する方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、以下の発明により解決される。

(1) 第1の実施態様にかかる発明（以下、「第1の発明」ともいう。）は、絶縁基板上に、電極層、金属マスク層をこの順に堆積する層堆積工程と、集束イオ

ンビームを用いて前記金属マスク層をエッチングし、マスクパターンを形成するマスクパターン形成工程と、前記マスクパターン形成工程において形成されたマスクパターンにより前記電極層をマスクし、ドライエッチングにより前記電極層にパターンを転写するドライエッチング工程と、電極層に比べて金属マスク層を溶解しやすい溶液を用いて前記金属マスク層を溶解除去するウェットエッチング工程とを含むナノギャップ電極の製造方法である。このナノギャップ電極の製造方法によれば、金属層を従来のレジストのように用いているため、2つの電極が微小な間隔を有する電極を絶縁基板の絶縁性を損なうことなく容易に作成できる。

(2) 第1の発明は、好ましくは、絶縁基板と電極層の間に、絶縁基板と電極層の密着性を高める密着層を形成する工程を含む。この密着層は、電極層の役割をかねてもよい。密着層により絶縁基板と電極層の密着性を高めることができるので、絶縁基板から電極層が剥離する事態を防止できる。

(3) 第1の発明において、好ましくは電極層の厚さが、マスクパターン形成工程における集束イオンビームが最も多く金属マスク層に侵入する最大イオン侵入深さより大きいものである。この程度の電極層の厚さであれば、イオン注入によるギャップ中の絶縁基板の特性変化を防ぐことができる。

(4) 第1の発明において、好ましくは、金属マスク層の厚さが、10 nm～400 nmである。この程度の金属マスク層の厚さであれば、電極層をエッチングする際にそのエッチングに耐えることができる。

(5) 第1の発明において、好ましくは、マスクパターン形成工程において、前記金属マスク層に単位平方センチメートル当り 10^{15} ～ 10^{21} 個のイオンが衝突する。通常の有機レジストを用いたリソグラフィにおいては、 10^{12} ～ 10^{14} 個のイオンをあてればよいが、本発明では金属層をエッチングするためにより多くのイオンを衝突させることが好ましい。

(6) 第1の発明において、好ましくは、前記マスクパターン形成工程において、金属マスク層のみならず電極層が平均して1 nm～40 nm除去される。金属マスク層と電極層の境界面にはある程度の凹凸があり、このような凹凸を含めて効果的に金属マスク層を除去できる。

(7) 第1の発明において、好ましくは、電極部の間隔が、 $2\text{ nm} \sim 12\text{ nm}$ である。電極部の間隔が、 $2\text{ nm} \sim 12\text{ nm}$ であれば、単一有機分子の電気伝導特性を測定できる。

(8) 第1の発明において、好ましくは、金属マスク層にチタンを用いる。電極層としては、金や白金など導電性と、耐溶媒特性があるものが用いられる。このような、金属に比べて酸などに弱く、硬度が高い金属が本発明の金属マスク層としてふさわしい。チタンであれば、この要件を満たすため好適である。

(9) 第1の発明において、好ましくは、電極層に金を用いる。金であれば、伝導性や耐薬品性を有し、しかも比較的やわらかいので本発明の電極層として好適である。

(10) 第1の発明において、好ましくは、集束イオンビームとして、 $10\text{ keV} \sim 200\text{ keV}$ の印加電圧により加速されたガリウムイオンを用いる。このような、速度の速いイオンビームを用いることで、より好適にエッチングできることとなる。

(11) 第1の発明において、好ましくは、集束イオンビームとして、その最小径が $5\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の集束イオンビームを用いる。このように最小径の小さなイオンビームを用いれば、微小なナノギャップを効果的に得ることができる。なお、最小径とは、イオンビームの分布密度をビームの進行方向状に展開した場合に、最大密度の半分の密度を与えるビーム中心からの距離 (FWHM) を意味する。

【0010】

(12) 第2の実施態様にかかる発明 (以下、第2の発明ともいう。) は、 $200\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ の絶縁基板上に、密着層及び電極層としてPt層を $10\text{ nm} \sim 15\text{ nm}$ 、電極層としてAu層を $60\text{ nm} \sim 80\text{ nm}$ 、金属マスク層としてTiを $40\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ 、スパッタ蒸着法によりこの順に真空蒸着する堆積工程と、加速電圧 $25\text{ keV} \sim 40\text{ keV}$ 最小径 $10\text{ nm} \sim 15\text{ nm}$ のGa⁺イオンを含む集束イオンビーム用い、上記の金属マスク層に単位平方センチメートル当り $10^{17} \sim 10^{18}$ 個のGa⁺イオンを衝突させることにより金属マスク層をエッチング加工し、マスクパターンを形成するマスクパターン形成工程と、Ar⁺

のスパッタエッチングを行い、Au層とPt層からなる電極層をパターンニングするドライエッチング工程と、硫酸を含む酸性水溶液に浸漬することにより金属マスク層を除去するウェットエッチング工程とを含む2つの電極部の間隔が4 nm～6 nmであるナノギャップ電極の製造方法である。第2の発明によれば、確実にナノギャップ電極を作成できる。

(13) 第2の発明は、好ましくは、絶縁基板の厚さが、300 nmであり、前記Pt層の厚さが、12 nmであり、前記Au層の厚さが、70 nmであり、前記金Ti層の厚さが、45 nmであり、前記Ga⁺イオンの加速電圧が30 keVであり、前記Ga⁺イオンの最小径が12 nmであり、2つの電極部の間隔が5 nmである。この第2の発明の好ましい実施態様によれば、実施例に示されるとおり、確実にナノギャップ電極を作成できる。

【0011】

(14) 第3の実施態様にかかる発明（以下、第3の発明ともいう。）は、電極層を構成する2つの電極部の間隔が4 nm～6 nmであるナノギャップ電極である。このような微小な間隔を有するナノギャップ電極を用いれば、単一有機分子の電気伝導特性を測定できる。

(15) 第3の発明は、好ましくは、絶縁基板と、その上に設けられ電極層とを含み、前記電極層が、金、白金のいずれか又は両方を含む。

【0012】

【発明の実施の形態】

図2に本発明の第1の実施態様にかかるナノギャップ電極製造工程（以下、第1の実施態様という。）を示す。この第1の実施態様においては、絶縁基板1上に、電極層2、及び金属マスク層3をこの順に蒸着している。金属マスク層3を下層の電極層2のドライエッチングマスクとして用いる。ナノギャップ電極の製造工程としては、以下のとおりである。まず、絶縁基板1上に、電極層2、金属マスク層3をこの順に堆積する（層堆積工程）。つぎに、図2（a）に示されるように集束イオンビーム4を用いて前記金属マスク層をエッチングし、マスクパターンを形成する（マスクパターン形成工程）。次に、図2（b）に示されるように、前記マスクパターン形成工程において形成されたマスクパターンにより電

極層をマスクし、エッチングガス 5 を金属マスク層及びマスクされていない電極層に衝突させるドライエッチングにより電極層 2 にパターンを転写する（ドライエッチング工程）。続いて、図 2（c）に示されるように、電極層に比べて金属マスク層を溶解しやすい溶液を用いて前記金属マスク層を溶解除去する（ウェットエッチング工程）。このようにして、ナノギャップ電極が製造される。

【0013】

なお、本明細書において、ナノギャップ電極とは、単一有機分子を挟むことができる数ナノメートルのギャップを有した対向電極、すなわち 2 つの電極部の間隔がナノサイズである電極を意味し、電極部の間隔としては、FIB の最小径の $5/12 \sim 1/2$ のものが挙げられ、好ましくは $2 \text{ nm} \sim 12 \text{ nm}$ であり、より好ましくは $2 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ であり、更に好ましくは $3 \text{ nm} \sim 6 \text{ nm}$ である。なお、本明細書においてナノギャップ電極部の間隔とは、平均間隔を意味する。なお、後述する本発明の実施例においては、FIB の最小径が 12 nm のものを用いた結果、電極部の間隔が 5 nm のナノギャップ電極をえることができた。すなわち、本件発明によれば、電極部の間隔が FIB の最小径の半分以下であるナノギャップ電極を得ることができる。例えば、現在では、FIB の最小径を 4 nm 、 5 nm 程度に制御できる装置が開発されているから、そのような装置を用いれば電極部の間隔が 2 nm や、 2.5 nm のナノギャップ電極が得られることとなる。

【0014】

（絶縁基板）

絶縁基板としては、絶縁性を持つものであれば特に限定されるものではなく、ガラス、石英、酸化ケイ素、塗布型シリコン酸化膜（スピノングラス：SOG）、サファイア、酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物、フッ化カルシウムなど、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、AS、ASB、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアルキレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリアリレート、フッ素樹脂、シリコーン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリウレタン、ポリ塩化ビニルなどのプラスチックなどを用いることができる。絶縁基板としては、一般に柔

軟性のない板状のものをを用いるが、可とう性がある絶縁基板を用いてもよい。また、基板自体が酸化物層を構成していてもよく、これらの酸化物層が基板表面に形成されたものをを用いてもよい。絶縁基板としては、より好ましくは、熱酸化膜 (SiO_2) を有した n 型、又は p 型高ドープ Si ($\text{p}^+\text{-Si}$) 基板であり、特に好ましくは p 型である。

【0015】

絶縁基板の厚さとしては、金属層を蒸着することに耐えられる強度を有する限り、特に限定されるものではないが、好ましくは $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $100\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ であり、より好ましくは $200\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ であり、特に好ましくは 300 nm である。なお、本明細書において、厚さとは、一定部分を対象として測定した場合の平均の厚さを意味する。絶縁基板は、その材質に合わせて公知の製造方法により製造することもできるし、市販されている絶縁基板を購入して用いてもよい。

【0016】

(電極)

電極を構成する材料は、電導性のあるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、絶縁基板上に蒸着などにより堆積した金属膜を用いることができる。電極に用いられる金属としては、電流を流す性質のある金属であれば特に限定されるものではない。電極を構成する金属としては、後のドライエッチング工程によっては侵食されるが、ウェットエッチング工程によっては侵食されないものが挙げられる。このような金属としては、金、白金など耐酸性に優れた金属、これらの混合物、及びこれらと他の金属の合金が挙げられる。電極層を構成する好ましい金属としては、金又は白金が挙げられる。

【0017】

電極層の厚さが、厚過ぎるとドライエッチングに時間がかかり、また、微小なナノギャップ電極を作成することが困難となる。このような観点から、電極層の厚さは、イオン注入によるギャップ中の絶縁基板の特性変化を防ぐためにイオン侵入深さよりも大きな膜厚とすることが好ましく、好ましくは $1\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ であり、より好ましくは $10\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ であり、さらに好ましくは 50

nm～100nmであり、特に好ましくは70nmである。

【0018】

電極層の作成方法としては、電極層に用いられる金属の種類によっても異なるが、公知の金属薄膜作成方法を用いることができる。

このような金属薄膜作成方法としては、電解により陽極に酸化皮膜を形成する陽極酸化法；真空中で金属を加熱蒸発させ基板上に付着させる真空蒸着法、不活性ガスプラズマをターゲットにあてて、その時に飛び出した原子を基板に付着させるスパッタ法、イオン化した雰囲気中で蒸着するイオンプレーティング法などの物理蒸着法；加熱した基板上でハロゲン化物などを反応させ基板に金属などを付着させるCVD（化学蒸着）法、プラズマCVD法、MOCVD法などの化学蒸着法などが挙げられる。これらの中でも、スパッタ法により金属薄膜を絶縁基板上に蒸着することが好ましい。

【0019】

（金属マスク層）

金属マスク層としては、上記の電極層とは異なる物性を有する層を用いることができ、例えば、電極層において用いられる金属よりもイオン化傾向の高い金属や、電極層において用いられる金属よりも硬度の高い金属を用いることができる。このような金属を用いた金属マスク層であれば、ウエットエッチング工程において、電極層は除去されない条件の下で、金属マスク層が完全に除去される。

【0020】

金属マスク層に用いられる金属としては、ドライエッチングに耐えられるものが好ましく、より具体的には電極層を構成する金属よりも硬度の高い金属を用いることが好ましい。金属マスク層に用いられる金属と、電極層を構成する金属との硬度（例えば、鉛筆硬度）の比としては、好ましくは9/8～10/1であり、より好ましくは、2/1～6/1であり、特に好ましくは3/1～5/1である。このような金属として、例えば、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Zn、Al、Ga、In、Tl、Sn、Pb、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Raなどの金属、および

これらの混合物などを用いることができ、これらの中でも好ましくはTi、W、Al、Zrであり、特に好ましくは、Tiである。

【0021】

金属マスク層の厚さとしては、用いられる金属によっても異なるが、金属マスク層の厚さとしては、ドライエッチングの際に耐久できるものであれば特に限定されるものではないが、好ましくは10nm～400nmであり、より好ましくは20nm～200nmであり、さらに好ましくは30nm～60nmであり、特に好ましくは45nmである。これにより低加速電圧のイオンビームを用いることができるため、比較的薄い電極金属を用いることができる。また、金属マスクを用いているため、電極エッチング時のギャップの拡がりが小さく、微細なナノギャップ電極を作製できる。金属マスク層は、上記の電極層と同様の方法により製造される。

【0022】

(密着層)

なお、絶縁基板と電極層との間、又は電極層と金属マスク層の間には、それぞれの層の接着性を向上させるために密着層6が設けられていてもよい（例えば、図3参照。）。このような密着層は、特に絶縁基板と電極層との間に設けられることが好ましい。密着層としては、Pt、Au、Cr、Ti、およびこれらの混合物などを用いることができ、例えばPtやPtとAuの混合物を、好ましくは1nm～50nm、より好ましくは5nm～30nm、更に好ましくは10nm～20nmの厚さで堆積する。

【0023】

(マスクパターン形成工程)

以下、第1の実施態様における各工程について説明する。本工程では、集束イオンビーム(FIB)を用いてエッチング加工し、金属マスク層をエッチングする。これにより、ナノギャップ電極マスクパターンを形成する。

【0024】

集束イオンビームを構成するイオンビームとしては、公知のイオンビームを用いることができる。集束イオンビームを構成するイオン種としては、公知のカチ

オンを用いることができ、カチオンとしては Ga^{+} イオンなどが挙げられる。従来の有機レジスト層（マスク層）に電子ビームを照射する方法では、有機レジスト層に照射された電子が散乱し、散乱した電子がさらに有機レジスト層を露光する。この結果、意図した露光部分の周辺にまで露光部分が広がり、詳細なマスクパターンを形成することが難しかった。しかしながら、本発明では、金属マスク層にイオンビームを照射するので、このような散乱をおさえることができる。したがって、詳細なマスクパターンを形成でき、微小なギャップを有するナノギャップ電極を作成できる。

集束イオンビームの最小径は、小さいことが好ましく、好ましくは $5\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ であり、より好ましくは $5\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ であり、さらに好ましくは $5\text{ nm} \sim 15\text{ nm}$ であり、さらに好ましくは $5\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ であり、特に好ましくは 10 nm 以下である。

【0025】

集束イオンビームのイオン速度は、ある程度の速さが必要である。イオンの速度を得るためにイオンに印加される加速電圧としては、加速対象のイオンの重さにも依存するが、好ましくは $10\text{ keV} \sim 2000\text{ keV}$ であり、より好ましくは $20\text{ keV} \sim 80\text{ keV}$ であり、更に好ましくは $25\text{ keV} \sim 40\text{ keV}$ である。第1の実施態様においては、好ましくは、イオンの侵入深さより厚い金属マスク層を用いるため、低加速電圧のイオンビームを用いることができ、絶縁基板の絶縁性を阻害することなく薄い電極層を製造できる。

【0026】

FIBエッチング工程においては、金属マスク層に照射されるイオンの数がそれほど多くないことが好ましく、照射される単位センチメートルあたりのイオンの総数は、金属マスク層の硬度や厚さなどにもよるが、好ましくは 10^{15} 個 $\sim 10^{21}$ 個であり、より好ましくは 10^{16} 個 $\sim 10^{20}$ 個であり、更に好ましくは 5×10^{16} 個 $\sim 10^{19}$ 個であり、特に好ましくは $10^{17} \sim 10^{18}$ 個である。通常の有機レジストを用いたリソグラフィにおいては、 $10^{12} \sim 10^{14}$ 個のイオンをあてればよいが、本発明では金属層をエッチングするためにより多くのイオンを衝突させることが好ましい。

【0027】

具体的な、集束イオンビームの作成装置としては、セイコーインスツルメンツ製 J F I B-2300 などが挙げられる。

【0028】

なお、金属マスク層と電極層の間の面に存在する凹凸を考慮して、金属マスク層のうちエッチングにより除去されるべき部分を完全に除去するために、電極層の表面もある程度エッチングすることは、本発明の好ましい別の実施態様である。このようにしてエッチングされる金属層の厚さとしては、好ましくは $1\text{ nm} \sim 40\text{ nm}$ であり、より好ましくは $10\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ であり、更に好ましくは $15\text{ nm} \sim 25\text{ nm}$ であり、特に好ましくは 20 nm である。

【0029】

(ドライエッチング工程)

この工程は、上記の工程で作製したマスクを用いて電極層にパターンを転写する工程である。この際、エッチングガスには電極層のみをエッチングするものを用いる。このようなエッチング方法としては、気体やイオンガスを金属マスク層に衝突させる方法や、反応性ガスを用いて金属マスク層上で反応を起させる方法が挙げられ、好ましくは Ar^+ によるスパッタエッチングである。微細なギャップ電極を作製するために、好ましくは、基板に垂直方向に電界を立てイオンを加速して異方的にエッチングを行なう。このようなエッチング方法は、例えば、イオンシャワー装置（エリオニクス E I S-200ER）を用いることにより達成することができる。例えば、金属マスク層に Ti を、電極層に Au を用いた場合、 Ti は Au と比べてエッチング率が低いため、 Ti は殆どエッチングされない。エッチング時間等を調整し Au 電極をパターンニングできる。

【0030】

(ウェットエッチング工程)

本工程は、酸などにより金属マスク層を溶解させ、除去する工程である。ここでエッチング液としては、金属マスク層を溶解し安く、電極層、（密着層）、絶縁基板を溶解しにくいものを用いる。このような酸としては、特に限定されるものではないが、硫酸と過酸化水素の混合液など硫酸を含む酸性溶液が挙げられる。

。ウェットエッチング工程は、酸に上記の工程で得られた電極を浸漬することが挙げられる。例えば、Au電極（Au/Pt電極）、及びSiO₂膜は、上記の酸によりそれほどエッチングされない。したがって、上記の酸を用いればTiの除去できる。このようにして、ナノギャップ電極を製造できる。

【0031】

【実施例】

（実施例1）

図3に実施例1における試料の構造を示す。絶縁基板1には、300nm程度の熱酸化膜（SiO₂）1aを有したp型高ドープSi（p⁺-Si）基板1bを用いた。SiO₂上にスパッタ蒸着法により、Au層と絶縁基板との密着層及び電極層としてPt層6（12nm）、電極層としてAu層2（70nm）、金属マスク層としてTi層3（45nm）の順に真空蒸着し、Al/Au/Ti/SiO₂/p⁺-Si構造を作製した。

【0032】

FIB装置には、加速電圧30keVのGa⁺イオン源を有するセイコーインスツルメンツ製JFIB-2300を用いた。集束イオンビームの最小径は12nm程度である。このFIB装置を用い、10¹⁷-10¹⁸個/cm²でイオン照射を行なうことにより上層のTiをエッチング加工しマスクパターンを形成した。この際、最小ビーム径を用いた加工には数時間を要するため、電極の大部分は大きなビーム径で加工し、ナノギャップの加工のみを最小ビーム径で行なった。なお、実際の加工ではTiとAu界面の凹凸を考慮してTiマスクを完全に抜ききるために、Au電極も20nm程度エッチングを行なってもよい。この際、Au電極を透過したイオンがSiO₂絶縁層に達する可能性が考えられるが、Au、Pt等の質量の大きな金属へのイオン侵入深さは30keVのGa⁺を用いた場合では30nm程度であり（図1参照）、SiO₂絶縁膜へのイオン注入は無視できると考えられる。

【0033】

Tiマスクを用いたAu/Pt電極層のドライエッチングは、Ar⁺のスパッタエッチングにより行なった。より微細なギャップ電極を作製するために、基板

に垂直方向に電界を立てイオンを加速して異方的にエッチングを行なうイオンシヤワー装置（エリオニクス E I S-200ER）を用いた。この際、T iはA u、P tと比べてエッチング率が低いため、T iは殆どエッチングされない。エッチング時間等を調整しA u/P t 電極層をパターンニングした。

【0034】

電極パターンニング後のT iマスク金属を、硫酸・過酸化水素混合液中に数十分浸漬することにより除去した。ここで、A u/P t 電極層及びS i O₂膜は、化学的な選択性によりエッチング活性でないためT iを主に除去できる。

【0035】

ナノギャップ電極の電気測定を行なうために、F I Bで作製したナノギャップをパッド電極と接続した。パッド電極はフォトリソグラフィにより作製した。ナノギャップを作製したA u/P t/S i O₂/p⁺-S i 基板上にフォトレジストをスピコート法により塗布し、マスクアライナーを用いて、ナノギャップとパッド電極マスクとの位置合わせを行なった後露光した。現像後、A u/P t 電極をA r⁺スパッタエッチングによりパターンニングし、ナノギャップ電極を製造した。

【0036】

作製したナノギャップ電極は、有機物を完全に除去するため、レジスト剥離後、O₂アッシングし、硫酸過酸化水素混合液または濃硫酸に数時間浸漬した後、アセトン、メタノール、純水で洗浄し、最後にU Vオゾンクリーニングを数時間行なった。

【0037】

ナノギャップ電極の電流電圧特性測定は、室温、真空中で、安定化D C電源（アドバンテストT R 6143）、エレクトロメーター（K E I T H L E Y 6517A）を用いて2端子法で行なった。

電気特性測定後、ナノギャップ電極を電界放射走査電子顕微鏡（日本電子J S M-6700F）を用いて観察した。

【0038】

図4にS i O₂基板上に作製したA u/P t ナノギャップ電極の電子顕微鏡（

SEM) 像を示す。図 4 (b) は、図 4 (a) のナノギャップ電極の対向電極部分の拡大図である。図 4 (b) から、ギャップ長 10 nm 以下 5 nm 程度のナノギャップ電極を製造することができたことがわかる。この結果、FIB の最小ビーム径 12 nm 程度以下のキャップを作製することができたが、これはビームの先端部では更に細いビームになっており、Ar⁺エッチング時にビーム形状を保持したままエッチングが進行したためではないかと考えられる。

【0039】

図 5 に図 4 のナノギャップ電極の電流電圧特性を示す。測定は室温 (296 K)、真空中で行なった。なお、SEM 観察による電極の汚れによる電気特性変化を避けるために、SEM 観察前に測定を行なった。図 5 から、ナノギャップ電極に流れる電流は、ノイズレベルであり、十分絶縁されていることが分かった。

【0040】

本実施例では、単一有機分子の電気伝導特性を測定できるナノギャップ電極を作製することために、FIB を用いた新たなナノギャップ電極の製造方法によりナノギャップ電極を製造した。その結果、SiO₂ 絶縁膜上にギャップ長 5 nm 程度の Au/Pt ナノギャップ電極を作製できた。また、電気伝導特性測定の結果、ナノギャップ電極は十分絶縁されていることが分かった。なお、本発明においては、FIB の最小径が 12 nm のものを用いた結果、電極部の間隔が 5 nm のナノギャップ電極をえることができた。すなわち、本件発明によれば、電極部の間隔が FIB の最小径の半分以下であるナノギャップ電極を得ることができる。例えば、現在では、FIB の最小径を 4 nm、5 nm 程度に制御できる装置が開発されているから、そのような装置を用いれば電極部の間隔が 2 nm や、2.5 nm のナノギャップ電極が得られることとなる。

【0041】

【発明の効果】

本発明によれば、金属層を従来のレジストのように用いているため、2 つの電極が微小な間隔を有する電極 (ナノギャップ電極) を絶縁基板の絶縁性を損なうことなく容易に作成できる。本発明のナノギャップ電極の製造方法により作成されたナノギャップ電極は、有機分子の電気伝導特性などを測定するために用いる

ことができる。

【0042】

本発明において、絶縁基板と電極層の間に、絶縁基板と電極層の密着性を高める密着層を形成する工程を含むことで、この密着層は、電極層の役割をかねてもよい。密着層により絶縁基板と電極層の密着性を高めることができるので、絶縁基板から電極層が剥離する事態を防止できる。

【0043】

本発明において、金属電極層の厚さが、マスクパターン形成工程における集束イオンビームが最も多く金属マスク層に侵入する最大イオン侵入深さより厚いものとするので、イオン注入によるギャップ中の絶縁基板の特性変化を防ぐことができる。

【0044】

本発明において、前記マスクパターン形成工程において、金属マスク層のみならず電極層が平均して1nm～40nm除去することで、金属マスク層と電極層の境界面にはある程度の凹凸があり、このような凹凸を含めて効果的に金属マスク層を除去できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、TRIMプログラムを用いたAu基板へのGa⁺イオン侵入深さの数値シミュレーション結果を示す図である。

【図2】 図2は、第1の実施態様にかかるナノギャップ電極製造工程を示す概略図である。図2(a)は、マスクパターン形成工程の概略図である。図2(b)は、ドライエッチング工程の概略図である。図2(c)は、ウエットエッチング工程後の概略図である。

【図3】 図3は、実施例1において用いた試料の構造を示す図である。

【図4】 図4は、SiO₂基板上に作製したAu/Ptナノギャップ電極の図面に代わる電子顕微鏡(SEM)写真である。図4(b)は、図4(a)のナノギャップ電極の対向電極部分の拡大図である。

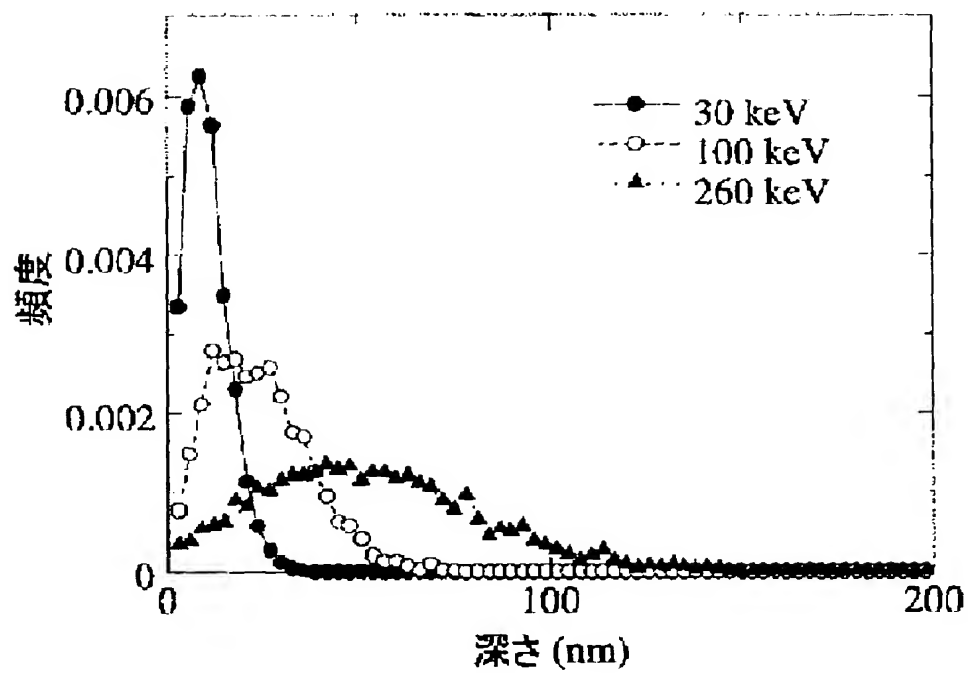
【図5】 図5は、実施例1で得られたナノギャップ電極の電流電圧特性を示す図である。

【符号の説明】

- 1 絶縁基板
 - 1 a 実施例 1 における熱酸化膜 (SiO_2)
 - 1 b p 型高ドープ Si ($\text{p}^+\text{-Si}$) 基板
- 2 電極層
- 3 金属マスク層
- 4 集束イオンビーム
- 5 エッチングガス
- 6 密着層

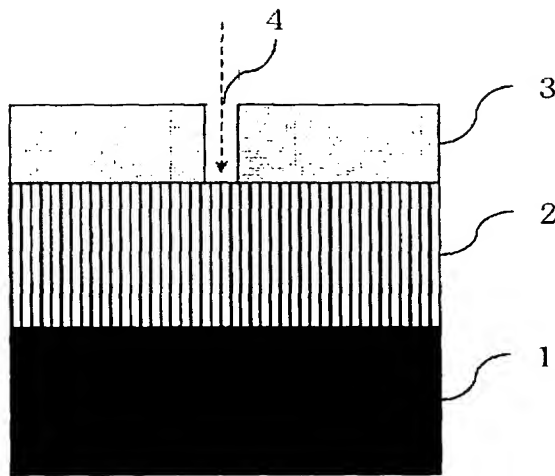
【書類名】 図面

【図 1】

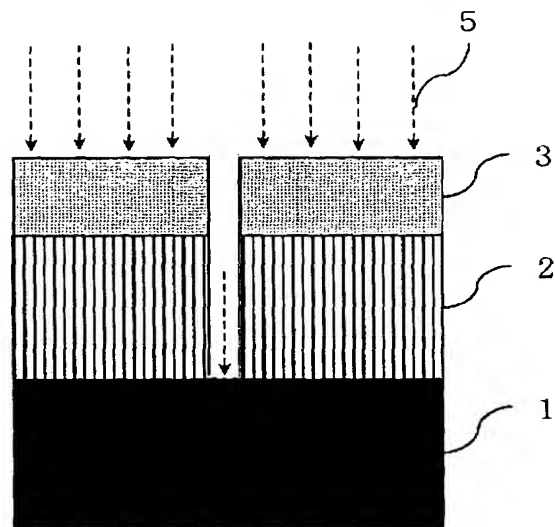


【図 2】

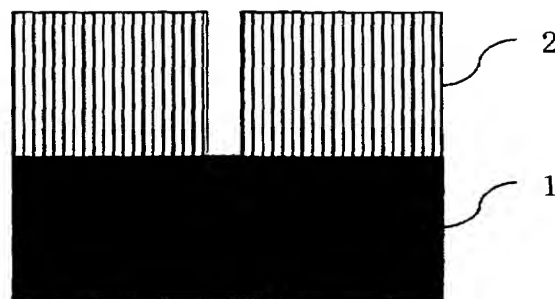
(a)



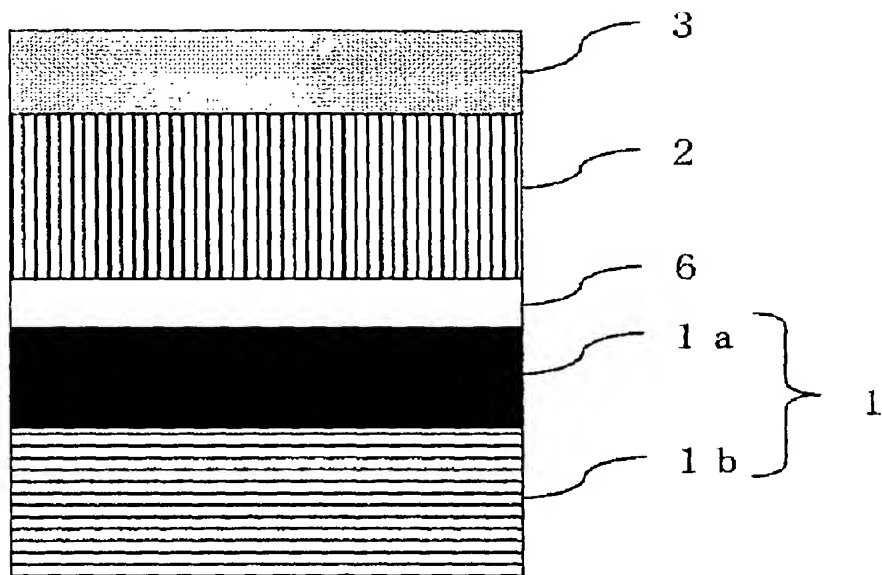
(b)



(c)

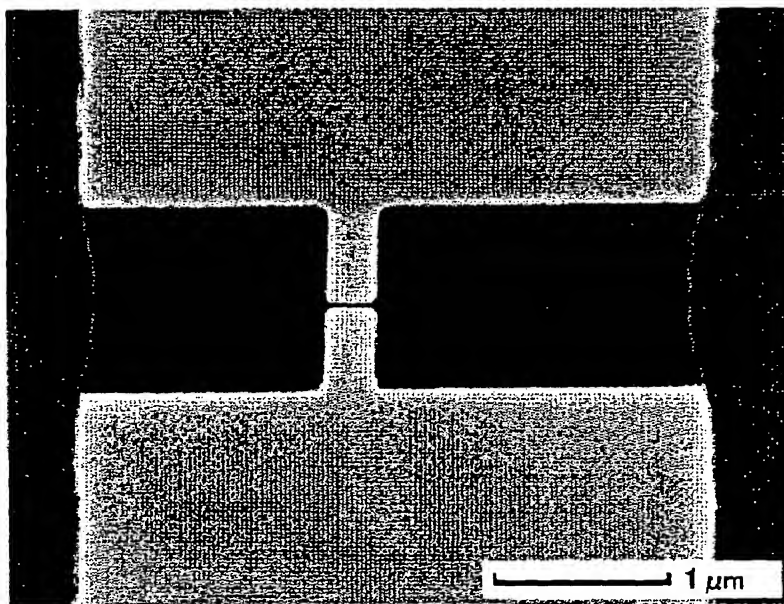


【図 3】

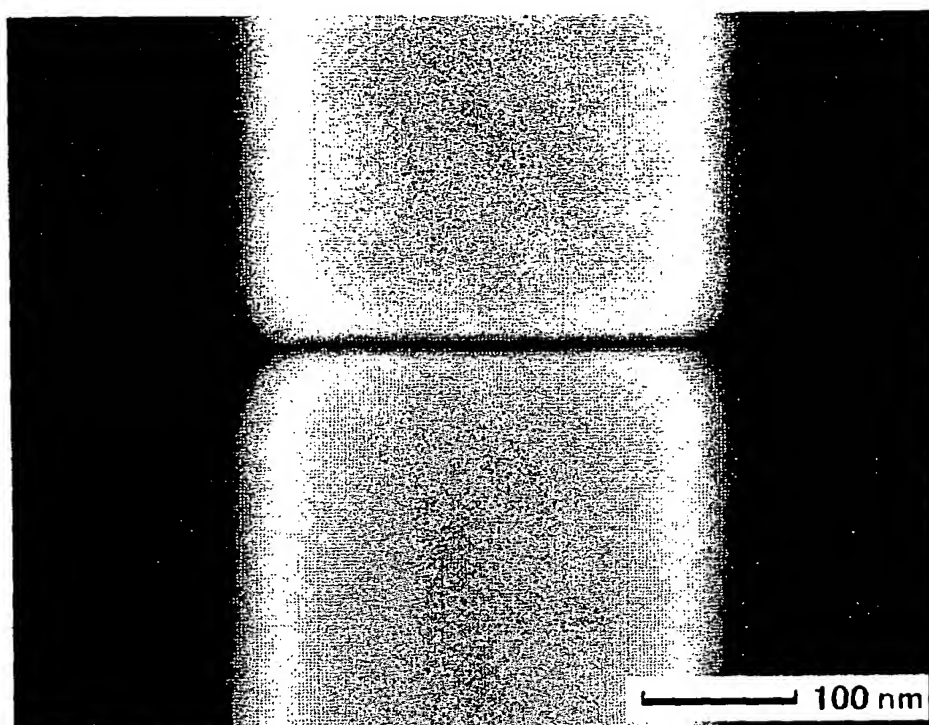


【図 4】

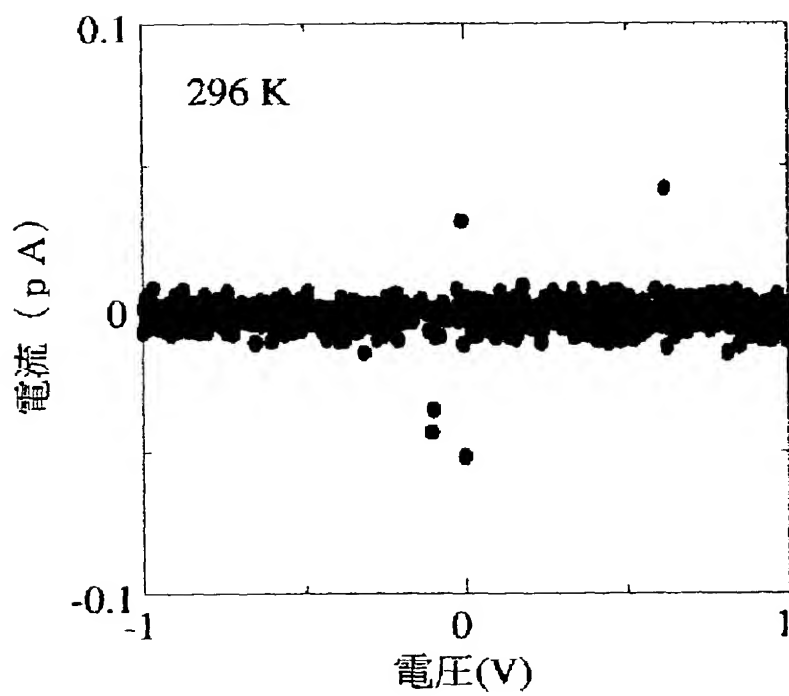
(a)



(b)



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 集束イオンビームを用いた新たなリソグラフィプロセスによりナノギャップ電極を容易に製造する方法を提供する。

【解決手段】 絶縁基板上に、電極層、金属マスク層をこの順に堆積する層堆積工程と、集束イオンビームを用いて前記金属マスク層をエッチングし、マスクパターンを形成するマスクパターン形成工程と、前記マスクパターン形成工程において形成されたマスクパターンにより前記電極層をマスクし、ドライエッチングにより前記電極層にパターンを転写するドライエッチング工程と、電極層に比べて金属マスク層を溶解しやすい溶液を用いて前記金属マスク層を溶解除去するウェットエッチング工程とを含むナノギャップ電極の製造方法。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 0 3 6 5 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 1 0 2 2 4 7 1]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都小金井市貫井北町 4 - 2 - 1

氏 名

独立行政法人通信総合研究所